

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **08-015858**(43)Date of publication of application : **19.01.1996**

(51)Int.Cl.

G03F 7/004
B01F 17/52
C09D133/06
C09D201/02
G03F 7/035
// C08F290/06
C08G 18/65(21)Application number : **06-149464**(71)Applicant : **DAINIPPON INK & CHEM INC**(22)Date of filing : **30.06.1994**(72)Inventor : **NAKAMURA CHIAKI**
YAMAMOTO KOJI
HAYAKAWA EIJI**(54) PHOTSENSITIVE COMPOSITION**

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a photosensitive compsn. having good developing property for a fatigued developer.**CONSTITUTION:** This photosensitive compsn. contains a fluorine-based surfactant, a photosensitive compsn. and such a synthetic resin that is insoluble in water but soluble or swellable in an alkaline aq. soln. The fluorine-based surfactant consists of a synthetic resin having fluoroaliphatic groups, polyoxyalkylene groups and/or anionic groups, and substituents having acid hydrogen atoms. Thereby, with the obtd. compsn., a coating film having uniform thickness in the coating area per conventional unit time and having good developing property for a fatigued developer is obtd.**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 10.05.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-15858

(43) 公開日 平成8年(1996) 1月19日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/004	5 0 4			
B 0 1 F 17/52				
C 0 9 D 133/06	P F Y			
201/02	P D E			
G 0 3 F 7/035				

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平6-149464	(71) 出願人	000002886 大日本インキ化学工業株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(22) 出願日	平成6年(1994) 6月30日	(72) 発明者	中村 千明 東京都豊島区高田1-35-2
		(72) 発明者	山本 耕治 群馬県館林市青柳字諏訪1422-2-202
		(72) 発明者	早川 英次 栃木県宇都宮市住吉町15-1
		(74) 代理人	弁理士 高橋 勝利

(54) 【発明の名称】 感光性組成物

(57) 【要約】

【目的】疲労現像液による現像性が良好な感光性組成物を得る。

【構成】フルオロ脂肪族基と、ポリオキシアルキレン基及び／又はアニオン性と、酸性水素原子を持つ置換基を有する合成樹脂からなるフッ素系界面活性剤と、感光性化合物と、水不溶かつアルカリ性水溶液に可溶性であるか又は膨潤性を有する合成樹脂とを含有する。

【効果】疲労現像液による現像性が良好であり、かつ従来の単位時間当たりの塗布面積においては、均一な膜厚の塗膜が得られる感光性組成物が得られた。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フッ素系界面活性剤を含有する感光性組成物において、該フッ素系界面活性剤が、フルオロ脂肪族基(a)と、ポリオキシアルキレン基(b)及び／又はアニオン性基(c)と、酸性水素原子を持つ置換基

(d)を有する合成樹脂(I)であることを特徴とする印刷版用感光性組成物。

【請求項2】 合成樹脂(I)が、アクリル樹脂又はポリウレタン樹脂である請求項1記載の感光性組成物。

【請求項3】 合成樹脂(I)が、ポリウレタン樹脂である請求項1記載の感光性組成物。

【請求項4】 ポリウレタン樹脂が、分子側鎖にフルオロ脂肪族基とカルボキシル基を有し、かつ分子主鎖にポリオキシアルキレン基を有するポリウレタン樹脂である請求項2または3記載の感光性組成物。

【請求項5】 ポリウレタン樹脂が、分子側鎖にフルオロ脂肪族基とカルボキシル基を有し、かつ分子側鎖にアニオン性基を有するポリウレタン樹脂である請求項2または3記載の感光性組成物。

【請求項6】 フルオロ脂肪族基(a)と、ポリオキシアルキレン基(b)及び／又はアニオン性基(c)と、酸性水素原子を持つ置換基(d)を有する合成樹脂からなる界面活性剤と、感光性化合物と、水不溶かつアルカリ性水溶液に可溶性であるか又は膨潤性を有する合成樹脂とを必須成分として含有する印刷版用感光性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、新規なフッ素系界面活性剤を含有する感光性組成物に関するものであり、更に詳しくは、感光性組成物をフッ素系界面活性剤と共に有機溶媒中に溶解または分散させ、支持体上に塗布した後、乾燥することによって均一な膜厚を得ることのできる感光性組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 フッ素系界面活性剤は、溶液とした時、気一液、液一液又は固一液界面の性質を著しく変化させるという性質を有している。中でもフッ素系界面活性剤は、従来の炭化水素系界面活性剤の有していない、フッ素原子のみが有する特有の極めて特殊で高度な洗浄力、湿潤力等の性質を有している。

【0003】 この様な感光性組成物に用いられるフッ素系界面活性剤としては、各種のものが知られている。例えば、特開昭62-36657号公報や特開昭62-226143号公報には、フッ素化脂肪族基含有モノ(メタ)アクリレートとポリオキシアルキレンモノ(メタ)アクリレートとの共重合体が記載されている。

【0004】 感光性組成物は、例えば支持体上に塗布し乾燥せしめて、感光層が設けられた印刷版を製造する際に用いられている。この様にして得られた印刷版は画像フィルムを通して露光した後、現像液で現像され、ガム

塗布され、実際の印刷に供される。この現像液は、所定面積の印刷版を現像処理した後に廃棄されるわけではなく、リサイクル使用される。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 この現像液は、一般にアルカリ性水溶液であり、印刷版の多くの面積を現像すればするほど、アルカリ含有率が低下して初期に比べて現像時間がより長くなり、印刷版の現像性が低下する。また、この現像により現像液中に不溶物が発生することが多い。

【0006】 そこで、現像液が希釈されても、出来るだけ短い現像時間で現像が可能な印刷版が得られる感光性組成物が求められている。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、上記実状に鑑みて鋭意検討したところ、従来のフルオロ脂肪族基と、ポリオキシアルキレン基及び／又はアニオン性基とを有する合成樹脂からなるフッ素系界面活性剤の骨格に酸性水素原子を有する官能基を導入すると、上記した課題が解決されることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】 即ち本発明は、フッ素系界面活性剤を含有する感光性組成物において、該フッ素系界面活性剤が、フルオロ脂肪族基(a)と、ポリオキシアルキレン基(b)及び／又はアニオン性基(c)と、酸性水素原子を持つ置換基(d)を有する合成樹脂であることを特徴とする感光性組成物を提供するものである。

【0009】 以下、本発明について詳細に説明する。本発明でフッ素系界面活性剤として使用する合成樹脂

(I)は、①フルオロ脂肪族基(a)と、ポリオキシアルキレン基(b)と酸性水素原子を持つ置換基(d)とを有するもの、②フルオロ脂肪族基(a)と、アニオン性基(c)と、酸性水素原子を持つ置換基(d)とを有するもの、③フルオロ脂肪族基(a)と、ポリオキシアルキレン基(b)と、アニオン性基(c)と、酸性水素原子を持つ置換基(d)とを有するものがある。

【0010】 つまり、ポリオキシアルキレン基(b)と、アニオン性基(c)とは、その少なくとも1つの基を合成樹脂中に有していればよく、異なる2つの基を同時に有してしても良い。尚、本発明で用いる上記特定の合成樹脂には、その鎖中に他の結合、例えば、アミド、ウレイド、エーテル結合等を有していてもよい。

【0011】 この様な本発明でフッ素系界面活性剤として使用する特定の合成樹脂(I)は、例えばフルオロ脂肪族基(a)と、ポリオキシアルキレン基(b)及び／又はアニオン性基(c)と、酸性水素原子を持つ置換基(d)を有する、ポリウレタン樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂等が挙げられる。

【0012】 中でもフッ素系界面活性剤として使用する特定の合成樹脂(I)としては、ポリウレタン樹脂及び

アクリル樹脂が、疲労現像液による良好な現像性（現像時間が短い）と、単位時間当たりの塗布面積が大きい

（高速塗布）時の感光性組成物の塗膜の均一性が兼備されるので好ましい。特にポリウレタン樹脂は、アクリル樹脂よりも疲労現像液による現像性の改良効果（現像時間の短縮率）が良好である。

【0013】本発明に使用される特定の合成樹脂（I）の分子量は、2,000～200,000であると、溶剤に対する溶解度が良好で、かつ充分な効果が得られ好ましい。

【0014】基（a）は疎油性であり、基（b）及び（c）は基（a）に比べれば親油性である。基（b）又は基（c）の親油性により、この合成樹脂は、油溶性となる。この様に、この合成樹脂は、基（a）と、基（b）及び／又は基（c）との間での親油性の程度の相違により、界面活性能を発現する。

【0015】本発明で用いる上記特定の合成樹脂（I）は、少なくとも油溶性である必要がある。本発明における油溶性とは、有機溶媒に溶ける性質を言うものとする。本発明で用いる界面活性剤は、さらに水溶性を有していてもよい。

【0016】本発明で用いる合成樹脂（I）における、フルオロ脂肪族基（以下、Rf基と略記する）は、通常飽和されかつ一般に1価、または2価の脂肪族基である。これは直鎖、分岐鎖及び十分に大きい場合には環状またはこれらの組み合わせ（例えば、アルキルシクロ脂肪族基）である。

【0017】フルオロ脂肪族骨格鎖は、炭素原子にのみ結合した連鎖の酸素及び／または3価の窒素ヘテロ原子を含むことができる。このヘテロ原子はフルオロ炭素基間の間に安定な結合を与えかつRf基の不活性特性を妨害しない。

【0018】Rf基は、本発明の目的において十分な効果を発揮するためには、3～20、好ましくは6～12の炭素原子を有し、かつ40重量%以上好ましくは50重量%以上の、炭素原子に結合したフッ素を有するものである。Rf基の少なくとも3つの炭素原子は十分にフッ素化されている。Rf基は例えば、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2-$ であり、好適なRf基は、パーフルオロアルキル基であり、 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ （nは3以上の整数）のように実質上完全に、または十分にフッ素化されたアルキル基である。

【0019】Rf基の炭素原子数が2以下でも、フッ素含有率を高くすることはできるが、フッ素原子の総量が多くなり、効果が弱くなる傾向がある。炭素原子が2以下の十分にフッ素化されたRf基含有ジオール、ジイソシアネート、ジカルボン酸、またはアクリルモノマーの合成樹脂に対する比率を高くすることによって合成樹脂中のフッ素含有率を高くしても、フッ素原子が局在化していないため、十分な効果が得にくくなる傾向がある。

【0020】一方、Rf基の炭素原子数が21以上では、フッ素含有量が高いと得られた合成樹脂の溶剤に対する溶解性が低くなる傾向にあり、又フッ素含有量が低いと、フッ素原子の局在化が十分でなくなり、十分な効果が得にくくなる傾向がある。

【0021】本発明に使用される合成樹脂（I）中のポリオキシアルキレン基（b）としては、例えばポリオキシエチレン基、ポリオキシプロピレン基、ポリオキシブチレン基、ポリ（オキシエチレン・オキシプロピレン）ランダム共重合基、ポリ（オキシエチレン・オキシプロピレン）ブロック共重合基等が挙げられる。

【0022】ポリオキシアルキレン基の分子量は、通常100～5,000、好ましくは200～1,000である。また、ポリオキシアルキレン基単位は、合成樹脂一分子重量の10重量%以上含有しているものが好ましい。ポリオキシアルキレン基単位が10重量%以上の場合、感光性組成物を調製した場合、その塗膜にピンホールが発生しにくい。

【0023】本発明に使用される特定の合成樹脂（I）は、フルオロ脂肪族基含有単位をその合成樹脂の重量に基ずいて20～80重量%含有しているものが、溶剤に対する溶解度が良好で、かつ充分な効果が得られ好ましい。

【0024】アニオン性基（c）とは、陰イオン性に帯電している官能基を指称し、具体的には、プロトン酸基が塩基により中和された基である。当該プロトン酸基としては、例えばスルホン酸基、カルボン酸基等が挙げられる。当該塩基としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア等の無機塩基、トリエチルアミン、ジエチルアミン、ジエタノールアミン等の有機塩基が挙げられる。

【0025】また酸性水素原子を持つ置換基（d）は、酸性である水素原子を有する基であり、例えば $-\text{COOH}$ 基、 $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ 基、 $-\text{SO}_2\text{NH}-$ 基、 $-\text{SO}_2\text{NHCOO}-$ 基、 $-\text{CONHSO}_2-$ 基、 $-\text{CONHSO}_2\text{NH}-$ 基、 $-\text{NHCONHSO}_2-$ 基、 $-\text{CONHCO}-$ 基などが挙げられる。

【0026】この特定の合成樹脂1g当たりの酸含有量は、アルカリ現像液での現像性効果が良好な点で、0.05～6ミリ当量が好ましい。6ミリ当量より多くとも良いが、6ミリ当量を越える様にしたところで、現像性向上の効果は見られない。

【0027】本発明でフッ素系界面活性剤として用いる特定の合成樹脂（I）の製造方法について説明する。ポリウレタンは、公知慣用の方法で製造することができる。例えば、下記ジイソシアネート化合物及びジオール化合物を非プロトン性溶媒中、それぞれの反応性に応じた活性の公知な触媒を添加し加熱することにより合成される。より具体的な手法としては、例えば次の様な方法が挙げられる。

5

【0028】(1) 低分子量ジオールと、低分子量ジイソシアネートとを必須成分として、活性水素原子とイソシアネート基が当量となる割合で反応させる。

(2) 高分子量ジオールをジイソシアネートとを必須成分として、活性水素原子とイソシアネート基が当量となる割合で反応させる。

(3) ジオールとジイソシアネートとをイソシアネート基が過剰となる割合で反応させて得た末端イソシアネート基含有プレポリマーを、低分子量ジオール又は低分子量ジアミンで鎖伸長する。

【0029】使用するジイソシアネートおよびジオール化合物のモル比は、特に制限されないが、好ましくは 0.8 : 1 ~ 1.2 : 1 であり、ポリマー末端にイソシアネート基が残存した場合、アルコール類またはアミン類などで処理することにより、最終的にイソシアネート基が残存しない形で合成される。

【0030】尚、上記した高分子量ジオールは、例えば低分子量ジオールとジカルボン酸とを脱水縮合反応させれば得ることができる。高分子量ジオールとしては、例えばポリエステルジオール、ポリエーテルジオール、ポ

リエーテルエステルジオール、ポリカーボネートジオール、ポリアミドエステルジオール等が挙げられる。

【0031】本発明で用いるポリウレタンを得るには、該ポリウレタンのジオール成分及び/またはジイソシアネート成分として、Rf基、ポリオキシアルキレン基及び/またはアニオン性基、酸性水素原子を持つ置換基を有するものを用いて、上記した様な方法に従って反応させることにより、それを合成できる。

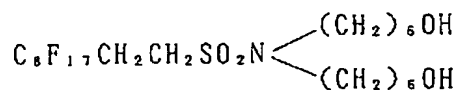
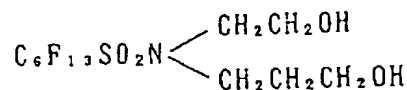
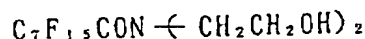
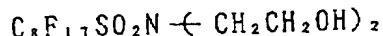
【0032】本発明で界面活性剤として用いるポリウレタンを製造するに当たっては、必要に応じて3官能以上のアルコール成分、3官能以上のカルボン酸成分、3官能以上のイソシアネート成分、モノアルコール、モノカルボン酸、モノイソシアネートを併用しても良い。

【0033】本発明で使用するフルオロ脂肪族基を有するジオール化合物としては、例えば次の構造を有するものが挙げられる。

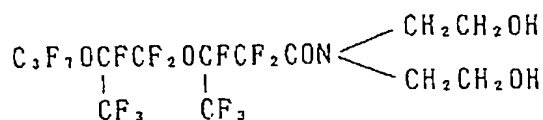
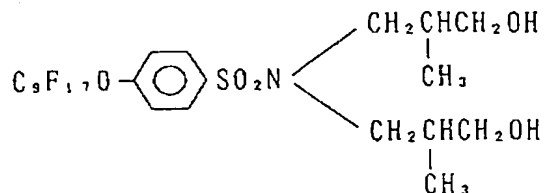
【0034】

【化1】

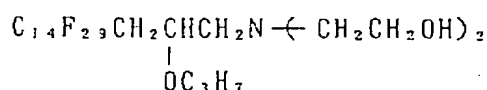
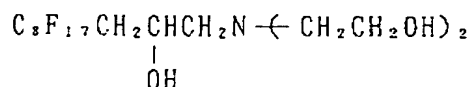
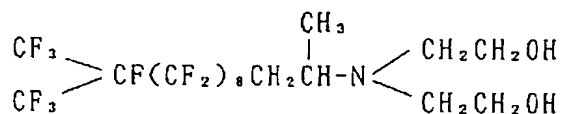
6



10



20

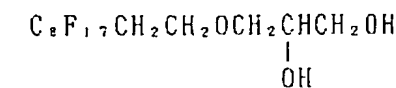
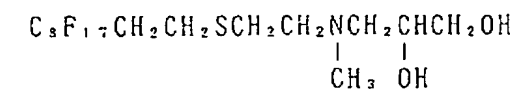
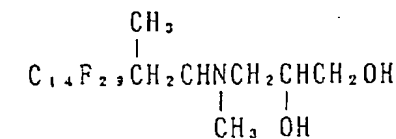
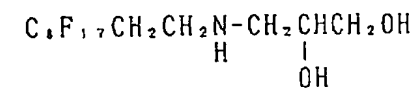
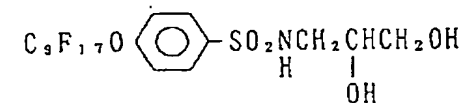
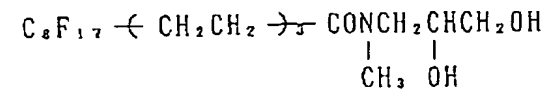
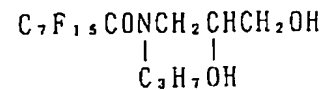
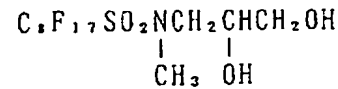
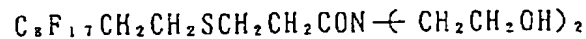
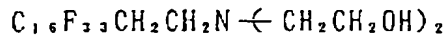
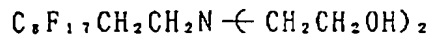


30

【0035】

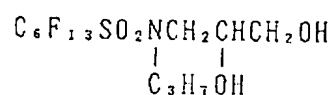
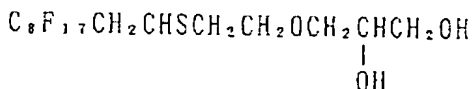
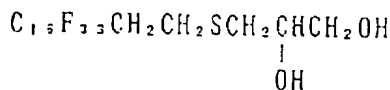
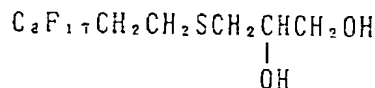
【化2】

7



【0036】

【化3】



8

【0037】本発明で使用するポリオキシアルキレン基を有するジオール化合物としては、ポリオキシアルキレン基を有するジオール化合物が挙げられる。ポリ(オキシアルキレン)基は、一般式 $-(OR)_n-$ で表され、Rは2~4の炭素原子を有するアルキレン基、例えば $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH_2-$ 、または $-CH(CH_3)CH(CH_3)-$ であることが好ましい。

10 【0038】前記のポリ(オキシアルキレン)基中のオキシアルキレン単位は、例えばポリ(オキシプロピレン)におけるように同一オキシアルキレンの繰り返しであつてもよく、または互いに異なる2種以上のオキシアルキレンが不規則に分布されたものであつてもよく、直鎖または分枝鎖のオキシプロピレンおよびオキシエチレン単位であつたり、または、直鎖または分枝鎖のオキシプロピレン単位のブロックおよびオキシエチレン単位のブロックのように存在するものであつてもよい。

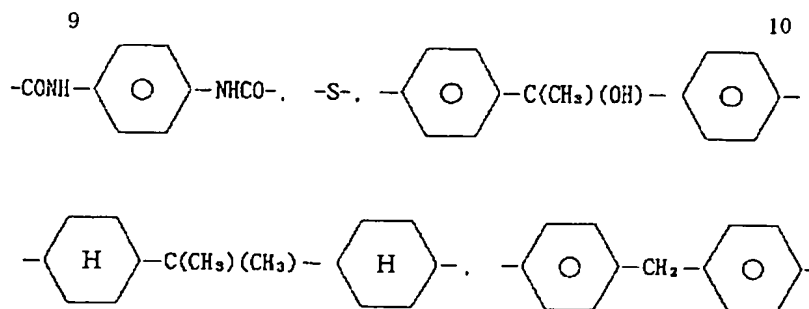
20 【0039】このポリオキシアルキレン鎖は、1つまたはそれ以上の連鎖結合で仲介され、または含むことができる。連鎖結合としては、例えば次の様な構造が挙げられる。

【0040】

【化4】

30

40

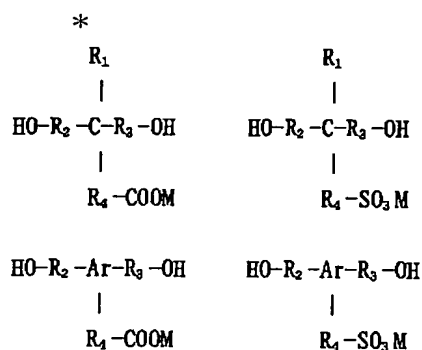


【0041】連鎖の結合が3つまたはそれ以上の原子価を有する場合には、これは分枝鎖のオキシアルキレン単位を得るための手段を供する。またこのポリウレタンを感光性組成物に添加する場合に、所望の溶解度を得るためには、その原料として用いる化合物のポリオキシアルキレン基部分の分子量は50～1,000であることが適当である。

* 【0042】本発明で使用する、アニオン性基を有するジオール化合物としては、例えば、 $\text{---SO}_3\text{M}$ 基または ---COOM 基を有するジオール化合物があり、下記のような一般式で表すことができる。

【0043】

【化5】



【0044】式中、 R_1 は水素原子、置換基〔例えば、シアノ、ニトロ、 ---F 、 ---Cl 、 ---Br 、 ---I 、 ---CONH_2 、 ---COOR_5 、 ---OR_5 、 ---NHCONHR_5 、 ---NHCOOR_5 、 ---NHCOR_5 、 ---OCONHR_5 、 ---CONHR_5 （ここで、 R_5 は炭素数1～10のアルキル基、炭素数7～15のアラルキル基を示す。）等の各基が含まれる。〕を有していてもよいアルキル、アラルキル、アリール、アルコキシ、アリーロキシ基を示し、好ましくは水素原子、炭素数1～8個のアルキル、炭素数6～15個のアリール基を示す。

【0045】 R_2 、 R_3 、 R_4 はそれぞれ同一でも相違していてもよく、単結合や、アルキル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、ハロゲン基等の置換基を有していてもよい2価の脂肪族または芳香族炭化水素基を示す。好ましくは炭素数1～20個のアルキレン基、炭素数6～15個のアリーレン基、更に好ましくは炭素数1～8個のアルキレン基である。

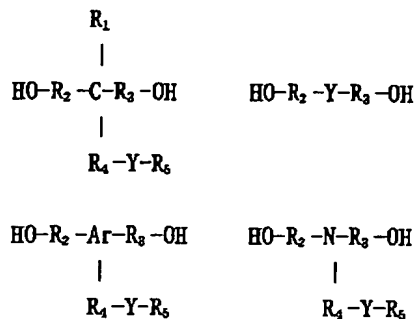
【0046】 M としては、例えばナトリウム、カリウム、第4級アンモニウムが挙げられる。 Ar は置換基を有していてもよい3価の芳香族炭化水素基を示し、好ましくは炭素数6～15個の芳香族基である。上記化合物の具体例としては、例えば2, 2-ビス（ヒドロキシメ

チル）プロピオン酸、2, 2-ビス（2-ヒドロキシエチル）プロピオン酸、2, 2-ビス（3-ヒドロキシプロピル）プロピオン酸、ビス（ヒドロキシメチル）酢酸、ビス（4-ヒドロキシフェニル）酢酸、4, 4-ビス（4-ヒドロキシフェニル）ペンタン酸、酒石酸等とナトリウム、カリウム等アルキル金属、またはアミン類との塩などが挙げられる。

【0047】本発明で使用する、酸性水素原子を持つ置換基を有するジオール化合物としては、例えば、3, 5-ジヒドロキシ安息香酸、2, 2-ビス（ヒドロキシメチル）プロピオン酸、2, 2-ビス（2-ヒドロキシエチル）プロピオン酸、2, 2-ビス（3-ヒドロキシプロピル）プロピオン酸、ビス（ヒドロキシメチル）酢酸、ビス（4-ヒドロキシフェニル）酢酸、4, 4-ビス（4-ヒドロキシフェニル）ペンタン酸、酒石酸、N, N-ビス（2-ヒドロキシエチル）-3-カルボキシープロピオンアミド等のカルボキシル基を有するジオール化合物、下記一般式で表せるジオール化合物等が挙げられる。

【0048】

【化6】



【0049】式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 及び A_r は前記と同義である。 R_5 は置換基を有してもよい一価の脂肪族又は芳香族炭化水素を示す。好ましくは炭素数1～20個のアルキル又はアルケニル、炭素数6～15個のアリール、炭素数7～15個のアラルキル基を示す。更に好ましくは炭素数1～8個のアルキル、又はアルケニル、炭素数6～10個のアリール基を示す。

【0050】 Y はN-スルホニルアミド基($-CO-NH-SO_2-$)、N-スルホニルウレイド基($-NH-CO-NH-SO_2-$)、N-アミノスルホニルアミド基($-CO-NH-SO_2-NH-$)又はスルホニルウレタン基($-O-CO-NH-SO_2-$)を示す。

【0051】本発明で用いるポリウレタンは、例えばジオール化合物とアニオン性基を有するジカルボン酸及び／又はその誘導体と反応させて得たポリエステルポリオールとポリイソシアネートとを反応させて得ることもできる。

【0052】本発明で使用するアニオン性基を有するジカルボン酸及びその誘導体としては、例えば $-SO_3M$ 基を有するジカルボン酸及びその誘導体であり、その具体例としては、例えば5-ナトリウムスルホイソフタル酸、5-カリウムスルホイソフタル酸、3-ナトリウムスルホフタル酸、3-カリウムスルホフタル酸、4-ナトリウムスルホフタル酸、4-カリウムスルホフタル酸、 α -ナトリウムスルホコハク酸、 α -カリウムスルホコハク酸、 β -ナトリウムスルホアジピン酸、2,5-ジナトリウムスルホアジピン酸、5-(γ -ナトリウムスルホプロポキシ)イソフタル酸、5-(γ -カリウムスルホプロポキシ)イソフタル酸、5-(p -ナトリウムスルホフェノキシ)イソフタル酸、5-(p -カリウムスルホフェノキシ)イソフタル酸等の如きジカルボン酸；前記ジカルボン酸のジメチルエステル、ジエチルエステルの如きジアルキルエステル；前記ジカルボン酸のジ(エチレングリコール)エステル、ジ(プロピレングリコール)エステルの如きジ(アルキレングリコール)エステル等を挙げることができる。

【0053】上記したジオール化合物には、 $-SH$ 、 $-O-$ 等を含むその他の親水性のジオールを適宜併用しても良い。本発明で更に、 R_f 基、ポリオキシアルキレン基、アニオン性基、酸性水素原子を持つ置換基を有しないジイソシアネート化合物及びジオール化合物を併

10 用することもできる。

【0054】本発明で使用するポリウレタンを得る際に用いられるジイソシアネート化合物としては、例えば、2,4-トリレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネートの二量体、2,6-トリレンジイソシアネート、 p -キシリレンジイソシアネート、 m -キシリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート、3,3'-ジメチルピフェニル-4,4'-ジイソシアネート等の如き芳香族ジイソシアネート化合物；ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート等の如き脂肪族ジイソシアネート化合物；イソホロンジイソシアネート、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、メチルシクロヘキサン-2,4(または2,6)ジイソシアネート、1,3-(イソシアネートメチル)シクロヘキサン等の如き脂環族ジイソシアネート化合物；1,3-ブチレングリコール1モルとトリレンジイソシアネート2モルとの付加体等の如きジオールとジイソシアネートとの反応物であるジイソシアネート化合物などが挙げられる。

【0055】また、 R_f 基、ポリオキシアルキレン基、アニオン性基、酸性水素原子を持つ置換基を有しないジオール化合物としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,3-ブチレングリコール、1,6-ヘキサンジオール、2-ブテン-1,4-ジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、1,4-ビス- β -ヒドロキシエトキシシクロヘキサン、シクロヘキサジメタノール、トリシクロデカンジメタノール、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールF、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加体、ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加体、ビスフェノールFのエチレンオキシド付加体、水添ビスフェノールAのエチレンオキシド付加体、水添ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加体、ヒドロキノンジヒドロキシエチルエーテル

p -キシリレングリコール、ジヒドロキシエチルスルホン、ビス(2-ヒドロキシエチル)-2,4-トリレン

ジカルバメート、2, 4-トリレンビス(2-ヒドロキシエチルカルバミド)、ビス(2-ヒドロキシエチル)-m-キシリレンジカルバメート、ビス(2-ヒドロキシエチル)イソフタレート等が挙げられる。

【0056】本発明で界面活性剤として使用するポリエステル樹脂は、通常この分野で知られている手段、例えば、“講座 重合反応論9、重縮合”緒方著、化学同人社発行、あるいは、特開昭 60-165,646 号公報、米国特許第 3,622,320 号明細書に記載されている方法により容易に製造することができる。

【0057】具体的には、本発明で使用するポリエステル樹脂は、例えばフルオロ脂肪族基(a)含有ジオール、ポリオキシアルキレン基(b)含有ジオール、アニオン性基(c)含有ジオール、酸性水素原子を持つ置換基(d)含有ジオール等のジオール成分と、フルオロ脂肪族基(a)含有ジカルボン酸、ポリオキシアルキレン基(b)含有ジカルボン酸、アニオン性基(c)を有するジカルボン酸等のジカルボン酸成分とを組み合わせ、脱水縮合反応やエステル交換反応させることにより容易に製造することができ、一分子中に基(b)と基(c)の内の少なくとも一方の基と、基(a)と基(d)を併有する構造のポリエステル樹脂とすることができる。勿論、該ジオール化合物と該ジカルボン酸は、その誘導体であっても良い。

【0058】基(a)(b)(c)(d)を有するジオール、ジカルボン酸の具体例としては、上記ポリウレタンを製造する際に用いることが出来るとして前記したものが挙げられる。

【0059】上記したジオール化合物には、-SH、-OH等を含有するその他の親水性のジオールを適宜併用しても良い。本発明で更に、Rf基、ポリオキシアルキレン基、アニオン性基、酸性水素原子を持つ置換基を有しないジカルボン酸化合物及びジオール化合物を併用することもできる。

【0060】本発明で界面活性剤として用いるポリエステル樹脂を製造するに当たっては、必要に応じて3官能以上のアルコール成分、3官能以上のカルボン酸成分、モノアルコール、モノカルボン酸を併用しても良い。

【0061】本発明で界面活性剤として用いるアクリル樹脂は、公知慣用の方法で製造することができる。例えば、フルオロ脂肪族基を有する(メタ)アクリレート、ポリオキシアルキレン基を有する(メタ)アクリレート、アニオン性基を有する付加重合性不飽和化合物、酸性水素原子を持つ置換基を有する付加重合性不飽和化合物、場合により、その他の付加重合性不飽和化合物を、有機溶媒中、慣用のラジカル重合開始剤を添加して熱重合させることによって製造できる。

【0062】尚、本発明において、(メタ)アクリレートとは、アクリレートとメタクリレートの総称である。

【0063】フルオロ脂肪族基を有する(メタ)アクリ

レートとしては、例えば、 $Rf-R'-OOC-C(R) = CH_2$ (ここでR'は、例えば、単結合、アルキレン、スルホンアミドアルキレン、又はカルボンアミドアルキレンであり、R''は、水素原子又はメチル基である。)で表される化合物が挙げられる。

【0064】具体例としては、例えば米国特許第2803615号、同第2642416号、同第2826564号、同第3102103号、同第3282905号及び同第3304278号に記載のものが挙げられる。

10 【0065】ポリオキシアルキレン基を有する(メタ)アクリレートとしては、ヒドロキシポリ(オキシアルキレン)を公知の方法で(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリロイルクロライド、または無水(メタ)アクリル酸と反応させた構造のものが挙げられる。

【0066】この場合のヒドロキシポリ(オキシアルキレン)材料としては、例えば商品名“プルロニック”、“アデカポリエーテル”〔以上、旭電化工業(株)製〕、“トリント”(Rohm & Hass Co. 製)、“カルボワックス”(Glyco Products Co.)、P. E. G.〔第一工業製薬(株)製〕が挙げられる。

【0067】アニオン性基を有する付加重合性不飽和化合物としては、例えば、 $-SO_3M$ 基または $-COOM$ 基を有する付加重合性不飽和化合物があり、具体例としては、p-スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、エチレンスルホン酸、2-クロロエチレンスルホン酸、エチレンジスルホン酸、1-プロペン-1-スルホン酸、1-プロペン-2-スルホン酸、2-メチル-1, 3-プロペンジスルホン酸、1-ブテン-1-スルホン酸、1-ペンテン-1-スルホン酸、1-ヘキセン-1-スルホン酸、2-フェニルエチレンスルホン酸、1-メチル-2-フェニルエチレンスルホン酸、3-クロロアリルスルホン酸、アリルスルホン酸、3-クロロ-2-ブテンスルホン酸、3-クロロメタアリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸、3-メチル-2-ブテン-2-スルホン酸、3-フェニルアリルスルホン酸、3-フェニルメタアリルスルホン酸、2-ベンジルアリルスルホン酸、2-クロロ-4-スチレンスルホン酸、ビニルトルエンスルホン酸、 α -メチルスチレンスルホン酸、(メタ)アクリル酸、無水マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸等とナトリウム、カリウム、アミン類等との塩が挙げられる。

【0068】酸性水素原子を持つ置換基を有する付加重合性不飽和化合物としては、例えば、(メタ)アクリル酸、 $CH_2=C(R'')-CO-X_1-R_6-SO_2NH-R_7$ 、 $CH_2=C(R'')-CO-X_2-R_8-NHSO_2-R_9$ 等の化合物が挙げられる。

【0069】ここで、R''は、水素原子またはメチル基であり、 X_1 、 X_2 はそれぞれ-O-または-NR₁₀-で

あり、 R_6 、 R_8 は、それぞれ置換基を有してもよい C_1 — C_{12} のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基であり、 R_7 は、水素原子、置換基を有してもよい C_1 — C_{12} のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基であり、 R_9 は、置換基を有してもよい C_1 — C_{12} のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基であり、 R_{10} は、水素原子、置換基を有してもよい C_1 — C_{12} のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基である。

【0070】その他の付加重合性不飽和化合物としては、例えばメチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、アミル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、2-クロロエチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシルプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、フルフリル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフリル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、ヒドロキシフェニル（メタ）アクリレート、クレジル（メタ）アクリレート、ナフチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、メトキシベンジル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸エステル類；（メタ）アクリルアミド、N-エチル（メタ）アクリルアミド、N-プロピル（メタ）アクリルアミド、N-ブチル（メタ）アクリルアミド、N-ヘキシル（メタ）アクリルアミド、N-オクチル（メタ）アクリルアミド、N-シクロヘキシル（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N-ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミド、N-ベンジル（メタ）アクリルアミド、N-フェニル（メタ）アクリルアミド、N-ニトロフェニル（メタ）アクリルアミド、N-トリル（メタ）アクリルアミド、N-ヒドロキシフェニル（メタ）アクリルアミド、N、N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、N、N-ジエチル（メタ）アクリルアミド、N、N-ジシクロヘキシル（メタ）アクリルアミド等の（メタ）アクリルアミド類；N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-プロピルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-ペンチルマレイミド、N-n-ヘキシルマレイミド、N-ラウリルマレイミド、N-ステアリルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-クロロフェニルマレイミド、N-トリルマレイミド、N-ヒドロキシマレイミド、N-ベンジルマレイミド等のN-置換

マレイミド類；酢酸アリル、カプロン酸アリル、ステアリン酸アリル、アリルオキシエタノール等のアリル化合物；エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル、トリルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル等のビニルエーテル類；ビニルアセテート、ビニルブチレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルフェニルアセテート、ビニルアセトアセテート、安息香酸ビニル、クロル安息香酸ビニル等のビニルエステル類；スチレン、 α -メチルスチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、クロルメチルスチレン、エトキシメチルスチレン、ヒドロキシスチレン、クロルスチレン、ブロムスチレン等のスチレン類；メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトン等のビニルケトン類；イソブチレン、ブタジエン、イソプレン等のオレフィン類；その他、クロトン酸ブチル、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、マレイン酸ジメチル、フマル酸ジエチル、N-ビニルピロリドン、N-ビニルピリジン、アクリロニトリル等が挙げられる。

【0071】本発明の感光性組成物は、上記した界面活性剤としての特定合成樹脂（I）と、感光性化合物を必須成分として調製することができる。また、一般に感光性化合物には、光増感剤が併用される。

【0072】平版印刷版用感光性組成物を例にとって、本発明を詳しく説明する。平版印刷版用感光性組成物は、感光性化合物と、水不溶かつアルカリ性水溶液に可溶性又は膨潤性の合成樹脂とを必須成分として構成された感光性組成物である。通常その組成物は、有機溶媒を含有したものである。本発明の感光性組成物は、前記感光性組成物に、上記した本発明の界面活性剤を添加することにより調製することができる。

【0073】本発明に使用されるフッ素系界面活性剤の好ましい使用範囲は、感光性組成物（溶媒を除いた塗布成分）に対して、0.01から5重量%の範囲であり、更に好ましい使用範囲は0.05～3重量%の範囲である。フッ素系界面活性剤の使用量が上記した範囲であると、効果が充分にあり、塗膜の乾燥が十分に行われなくなったり、感光材料としての性能（例えば現像性）に悪影響を及ぼすという心配も少ない。

【0074】本発明の組成物を調製する際には、感光性化合物として、ネガ型感光性化合物とポジ型感光性化合物のいずれのものも使用できる。

【0075】ポジ型感光性組成物としては、露光の前後で現像液に対する溶解性または膨潤性が変化するものな

らば使用できる。例えば、アルカリ可溶性樹脂と α -キノンジアジド化合物とを含有するポジ型感光性組成物の場合、 α -キノンジアジド化合物は、少なくとも1つの α -キノンジアジド基を有する化合物で、活性光線によりアルカリ水溶液に対する溶解性を増すものが好ましい。

【0076】この様なものとしては、種々の構造のものが知られており、例えば、J. KOSAR 著「Light-Sensitive Systems」(John Wiley & Sons, Inc, 1965 年発行) P. 336 ~ P. 352 に詳細に記載されている。

【0077】ポジ型感光性組成物としては、特に種々のヒドロキシル化合物と α -ベンゾキノンジアジドあるいは α -ナフトキノンジアジドのスルホン酸エステルが好適である。

【0078】上記のような α -キノンジアジド化合物としては、例えば、1、2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニルクロライドとフェノール・ホルムアルデヒド樹脂またはクレゾール・ホルムアルデヒド樹脂とのエステル；米国特許第3,635,709号明細書に記載されている1、2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニルクロライドとピロガロール・アセトン樹脂とのエステル；特公昭63-13,528号公報に記載されている1、2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニルクロライドとレゾルシン-ベンズアルデヒド樹脂とのエステル；特公昭62-44,257号公報に記載されている1、2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニルクロライドとレゾルシン-ピロガロール・アセトン共縮合樹脂とのエステル；特公昭56-45,127号公報に記載されている末端にヒドロキシル基を有するポリエステルに1、2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニルクロライドをエステル化させたもの；特公昭50-24,641号公報に記載されているN-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミドのホモポリマーまたは他の共重合しうるモノマーとの共重合体に1、2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニルクロライドをエステル化させたもの；特公昭54-29,922号公報に記載されている1、2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニルクロライドとビスフェノール・ホルムアルデヒド樹脂とのエステル；特公昭52-36,043号公報に記載されているp-ヒドロキシスチレンのホモポリマーまたは他の共重合しうるモノマーとの共重合体に1、2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニルクロライドをエステル化させたもの；1、2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニルクロライドとポリヒドロキシベンゾフェノンとのエステルがある。

【0079】その他、本発明に使用できる公知の α -キノンジアジド化合物としては、特開昭63-80,254号、特開昭58-5,737号、特開昭57-111,530号、特開昭57-111,531号、特開昭57-114,138号、特開昭57-142,635号、特開昭51-36,129号、特公昭62-3,411号、特公昭6

2-51,459号、特公昭51-483号などの各明細書に記載されているものなどを上げることができる。

【0080】前期の α -キノンジアジド化合物の含有量は、感光性組成物の全固形分に対して、通常5~60重量%で、より好ましくは10~40重量%である。

【0081】水不溶でアルカリ性水溶液に可溶の合成樹脂（以下、アルカリ可溶性樹脂という）としては、例えばフェノール・ホルムアルデヒド樹脂、クレゾール・ホルムアルデヒド樹脂、フェノール・クレゾール・ホルムアルデヒド共縮合樹脂、フェノール変性キシレン樹脂、ポリヒドロキシスチレン、ポリハロゲン化ヒドロキシスチレン、N-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミドの共重合体、ヒドロキノンモノメタクリレート共重合体などが挙げられる。かかるアルカリ可溶性樹脂は、通常、組成物全重量の90重量%以下の添加量で用いられる。

【0082】感光性組成物中には、更に必要に応じて、感度を高めるための環状酸無水物、露光後直ちに可視像を得るための焼き出し剤、画像着色剤としての染料、その他のフィラーなどを加えることができる。

【0083】環状酸無水物としては、例えば無水コハク酸、無水グルタル酸、無水イタコン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水マレイン酸、クロル無水マレイン酸、無水ピロメリット酸などを挙げることができる。これらの環状酸無水物は、全組成物の1~15重量%含有させることができる。

【0084】露光後、直ちに可視像を得るための焼き出し剤としては、露光によって酸を放出する感光性化合物と、酸と塩を形成して色調を変える有機染料との組み合わせを挙げることができる。

【0085】露光によって酸を放出する感光性化合物としては、例えば、特開昭50-36,209号公報に記載されている α -ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸ハロゲンニド；特開昭53-36,223号公報に記載されているトリハロメチル-2-ピロンやトリハロメチル-s-トリアジン；特開昭55-62,444号公報に記載されている種々の α -ナフトキノンジアジド化合物；特開昭55-77,742号公報に記載されている2-トリハロメチル-5-アリアル-1、3、4-オキサジアゾール化合物；ジアゾニウム塩などを挙げることができる。これらの化合物は、単独または混合して使用することができ、その添加量は、組成物全重量に対し、0.3~15重量%の範囲が好ましい。

【0086】塩を形成しうる有機染料としては、例えば、トリフェニルメタン系染料、シアニン染料、ジアゾ染料、スチリル染料などが挙げられ、具体例としては、クリスタルバイオレット、エチルバイオレット、メチルバイオレット、メチレンブルー、ピクトリア・ブルーB、ピクトリア・ピュア・ブルーBOH、マラカイトグ

リーン、オイルブルー#603、オイルグリーンBG、ブリリアントグリーン、フクシン、エオシン、ローダミンB、オイルピンク#312、オイルレッド5B、オイルブラックBS、オイルイエロー#101、フェノールフタレイン、クレゾールレッド、オーラミン、ロイコクリスタルバイオレット、ロイコマラカイトグリーン等を挙げることができる。その添加量は、組成物全重量に対して0.3~15重量%の範囲が好ましい。

【0087】その他本発明の組成物中には、画像のインキ着肉性を向上させるための、疎水基を有する各種樹脂、例えばオクチルフェノール・ホルムアルデヒド樹脂、 t -ブチルフェノール・ホルムアルデヒド樹脂、 t -ブチルフェノール・ベンズアルデヒド樹脂、ロジン変性ノボラック樹脂、及びこれら変性ノボラック樹脂の α -ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル等；塗膜の可撓性を改良するための可塑剤、例えばフタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、ブチルグリコレート、リン酸トリクレジル、アジピン酸ジオクチル等、種々の目的に応じて各種添加剤を加えることができる。これらの添加量は組成物全重量に対して、0.01~30重量%の範囲が好ましい。

【0088】更にこれらの組成物中には、皮膜の耐摩耗性を更に向上させるための公知の樹脂を添加できる。これらの樹脂としては、例えばポリビニルアセタール樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、塩化ビニル樹脂、ナイロン、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂等があり、単独または混合して使用することができる。添加量は組成物全重量に対して、2~40重量%の範囲が好ましい。

【0089】ネガ型感光性組成物の場合のジアゾ樹脂としては、例えばジアゾジアリールアミンと活性カルボニル化合物との縮合物の塩に代表されるジアゾ樹脂があり、感光性、水不溶性で有機溶剤可溶性のものが好ましい。

【0090】特に好適なジアゾ樹脂としては、例えば4-ジアゾジフェニルアミン、4-ジアゾ-3-メチルジフェニルアミン、4-ジアゾ-4'-メチルジフェニルアミン、4-ジアゾ-3'-メチルジフェニルアミン、4-ジアゾ-4'-メトキシジフェニルアミン、4-ジアゾ-3-メチル-4'-エトキシジフェニルアミン、4-ジアゾ-3-メトキシジフェニルアミン等とホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、4,4'-ビス-メトキシメチルジフェニルエーテル等との縮合物の有機酸塩または無機酸塩である。

【0091】この際の有機酸としては、例えばメタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、メシチレンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、プロピルナフタレンスルホン酸、1-ナフトール-5-スルホン

酸、2-ニトロベンゼンスルホン酸、3-クロロベンゼンスルホン酸、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸等が挙げられ、無機酸としては、ヘキサフルオロリン酸、テトラフルオロホウ酸、チオシアン酸等が挙げられる。

【0092】更に、特開昭54-30,121号公報に記載の主鎖がポリエステル基であるジアゾ樹脂；特開昭61-273,538号公報に記載の無水カルボン酸残基を有する重合体と、ヒドロキシル基を有するジアゾ化合物を反応してなるジアゾ樹脂；ポリイソシアネート化合物とヒドロキシル基を有するジアゾ化合物を反応してなるジアゾ樹脂等も使用しうる。

【0093】これらのジアゾ樹脂の使用量は、組成物の固形分に対して0~40重量%の範囲が好ましく、また必要に応じて、2種以上のジアゾ樹脂を併用してもよい。

【0094】またネガ型感光性組成物を調製する際には、通常有機高分子結合剤を併用する。このような有機高分子結合剤としては、例えば、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリスチレン樹脂、ノボラック樹脂等が挙げられる。

【0095】更に、性能向上のために、公知の添加剤、例えば、熱重合防止剤、染料、顔料、可塑剤、安定性向上剤などを加えることができる。

【0096】好適な染料としては、例えば、クリスタルバイオレット、マラカイグリーン、ビクトリアブルー、メチレンブルー、エチルバイオレット、ローダミンB等の塩基性油溶性染料などが挙げられる。市販品としては、例えば、「ビクトリアピュアブルーBOH」〔保土谷化学工業(株)社製〕、「オイルブルー#603」

〔オリエント化学工業(株)社製〕等が挙げられる。顔料としては、例えば、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ジオキサジンバイオレット、キナクリドンレッド等が挙げられる。

【0097】可塑剤としては、例えば、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリ(2-クロロエチル)、クエン酸トリブチル等が挙げられる。

【0098】更に公知の安定性向上剤として、例えば、リン酸、亜リン酸、蔞酸、酒石酸、リンゴ酸、クエン酸、ジピコリン酸、ポリアクリル酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸なども併用することができる。

【0099】これら各種の添加剤の添加量は、その目的によって異なるが、一般に、感光性組成物の固形分の0~30重量%の範囲が好ましい。

【0100】付加重合性不飽和化合物と光重合開始剤を含む感光性組成物の場合、例えば、米国特許第2,760,863号、同第3,060,023号、特開昭62-121,448号等に記

載の 2 個またはそれ以上の末端エチレン基を有する付加重合性不飽和化合物と光重合開始剤よりなる組成物がある。

【0101】更にバインダー樹脂として、例えば、(メタ)アクリル酸-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、米国特許第4,123,276号に記載の酸価10~100を有するヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートおよび(メタ)アクリロニトリル含有共重合体、特公昭57-43,890号に記載の芳香族性水酸基を有する共重合体、特公昭57-51,656号に記載の2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート単位を有する重合体などの共重合体；エポキシ樹脂；ポリアミド樹脂；ハロゲン化ビニル、特にポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン；ポリ酢酸ビニル；ポリエステル；ホルマール樹脂、ブチラール樹脂等のアセタール樹脂；エスタンの商品名で米国グッドリッチ社より販売されている可溶性ポリウレタン樹脂；ポリスチレン；スチレン-無水マレイン酸共重合体またはその半エステル；繊維素誘導体；シエラック；ロジンまたはその変性体、特開昭61-285,449号に記載の側鎖に不飽和基を有する共重合体等が使用

することができる。

【0102】上記感光性組成物は、更に必要に応じて染料、顔料、安定剤、充填剤、架橋剤等を添加し、適当な溶媒に溶解される。

【0103】光架橋型樹脂を含む感光性組成物の場合、光架橋型樹脂としては、水性アルカリ現像液に対して親和性を持つ光架橋型樹脂が好ましく、例えば、特公昭54-15,711号に記載の桂皮酸基とカルボキシル基を有する共重合体；特開昭60-165,646号に記載のフェニレンジアクリル酸残基とカルボキシル基を有するポリエステル樹脂；特開昭60-203,630号に記載のフェニレンジアクリル酸残基とフェノール性水酸基を有するポリエステル樹脂；特公昭57-42,858号に記載のフェニレンジアクリル酸残基とナトリウムイミノジスルホン基を有するポリエステル樹脂；特開昭59-208,552号に記載の側鎖にアジド基とカルボキシル基を有する重合体等が使用できる。

【0104】上記感光性組成物は、更に必要に応じて染料、顔料、安定剤、充填剤、架橋剤等を添加し、適当な溶媒に溶解される。

【0105】本発明のフッ素系界面活性剤を含んだ感光性組成物から平版印刷版用感光材料を得る場合には、まずそれが適当な支持体上に設けられる。本発明のフッ素系界面活性剤を含んだ感光性組成物は、下記の有機溶剤の単独あるいは混合したものに溶解または分散され、支持体に塗布され乾燥される。

【0106】支持体としては、例えば、アルミニウム、亜鉛、銅、ステンレス、鉄等の金属板；ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール、ポリエチレン等のプラスチックフィルム；合成樹脂

を溶融塗布あるいは合成樹脂溶液を塗布した紙、プラスチックフィルムに金属層を真空蒸着、ラミネート等の技術により設けた複合材料；その他印刷版の支持体として使用されている材料が挙げられる。

【0107】また、金属、特にアルミニウムの表面を有する支持体の場合は、砂目立て処理、陽極酸化処理、親水化処理等の表面処理がなされていることが好ましい。組成物塗布量としては、乾燥重量で通常約0.5~約5g/m²である。

【0108】有機溶剤としては、公知慣用のものがいずれも使用できるが、沸点40℃~200℃、特に60℃~160℃の範囲のものが、乾燥の際における有利さから選択される。勿論、本発明の界面活性剤が溶解するものを選択するのが良い。

【0109】有機溶剤としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、n-またはイソプロピルアルコール、n-またはイソブチルアルコール、ジアセトンアルコール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、メチルアミルケトン、メチルヘキシルケトン、ジエチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、アセチルアセトン等のケトン類、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、メトキシベンゼン等の炭化水素類、エチルアセテート、n-またはイソプロピルアセテート、n-またはイソブチルアセテート、エチルブチルアセテート、ヘキシルアセテート等の酢酸エステル類、メチレンジクロライド、エチレンジクロライド、モノクロルベンゼン等のハロゲン化物、イソプロピルエーテル、n-ブチルエーテル、ジオキサン、ジメチルジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、エチレングリコール、メチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブ、ジエチルセロソルブ、セロソルブアセテート、ブチルセロソルブ、ブチルセロソルブアセテート、メトキシメトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテル、3-メチル-3-メトキシブタノール等の多価アルコールとその誘導体、ジメチルスルホキシド、N、N-ジメチルホルムアミド等の特殊溶剤などが単独あるいは混合して好適に使用される。そして、塗布する組成物中の固形分の濃度は、2~50重量%とするのが適当である。

【0110】本発明の組成物の塗布方法としては、例えばロールコーティング、ディップコーティング、エアナ

イフコーティング、グラビアコーティング、グラビアオフセットコーティング、ホッパーコーティング、ブレードコーティング、ワイヤドクターコーティング、スプレーコーティング等の方法が用いられ、特に10ml/m²～100ml/m²の組成物塗布量の範囲が好適である。

【0111】支持体上に塗布された感光性組成物の乾燥は、通常加熱された空気によって行われる。加熱は30℃～200℃特に、40℃～140℃の範囲が好適である。乾燥の温度は乾燥中一定に保たれる方法だけでなく段階的に上昇させる方法も実施し得る。

【0112】また、乾燥風は除湿することによって好結果が得られる場合もある。加熱された空気は、塗布面に対し0.1m/秒～30m/秒、特に0.5m/秒～20m/秒の割合で供給するのが好適である。

【0113】本発明により、乾燥工程において従来発生していた感光層の膜厚の不均一がなくなり印刷版としての性能が均一化されるとともに、極めて広い範囲の乾燥条*

*件下において均一な膜厚の感光層を塗布し得ることが可能となり、乾燥設備の簡略化をはかることができる。

【0114】更に本発明は、帯状の支持体を搬送し、有機溶剤に溶解あるいは分散した感光性組成物を連続的に塗布し、乾燥して得られた感光性平版印刷版において特にその効果が顕著に認められている。

【0115】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて、更に詳細に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。なお、実施例中の%は、重量%を示すものである。

【0116】＜フッ素系ポリウレタン型界面活性剤＞表-1に示した原料を所定の割合でそれぞれ用いて、本発明で用いるポリウレタンを得た。

【0117】

【表1】

表 - 1

	フルオロ脂肪族 基成分	ポリグリコール 基成分	ジイソシア ネート成分	酸性水素原子 置換基成分	数平均 分子量
合 成 例 1	パーフルオロオ クタンスルホン 酸ジエタノール アミド 0.4 mol	ポリエチレン グリコール -200 0.3 mol	2,4-トリレン ジイソシア ネート 1.0 mol	2,2-ビス(ヒ ドロキシメチ ル)プロピオ ン酸 0.3 mol	7000
2	パーフルオロオ クタンスルホン 酸ジエタノール アミド 0.7 mol	ポリエチレン グリコール -1000 0.2 mol	2,4-トリレン ジイソシア ネート 1.0 mol	2,2-ビス(ヒ ドロキシメチ ル)プロピオ ン酸 0.1 mol	7500
3	パーフルオロオ クタンスルホン 酸ジエタノール アミド 0.45 mol	ポリエチレン グリコール -1,000 0.45 mol	2,4-トリレン ジイソシア ネート 1.0 mol	3,5-ジヒドロ キシ安息香酸 0.1 mol	12000
4	パーフルオロオ クタンスルホン 酸ジエタノール アミド 0.8 mol	ポリプロピレ ングリコール -1000 0.1 mol	4,4'-ジフェ ニルメタンジ イソシアネー ト 1.0 mol	2,2-ビス(ヒ ドロキシメチ ル)プロピオ ン酸 0.1 mol	7900

【0118】

【表2】

表 - 1 (つづき)

	フルオロ脂肪族 基成分	アニオン性 基成分	ジイソシア ネート成分	酸性水素原子 置換基成分	数平均 分子量
合 成 例 5	パーフルオロオ クタンスルホン 酸ジエタノール アミド 0.5 mol	2,2-ビス (ヒ ドロキシメチ ル) プロピオ ン酸ナトリウ ム 0.4 mol	2,4-トリレン ジイソシア ネート 1.0 mol	2,2-ビス (ヒ ドロキシメチ ル) プロピオ ン酸 0.1 mol	5000

【0119】＜フッ素系アクリル樹脂型界面活性剤＞表 * 【0120】
 - 2 に示した原料を所定の割合でそれぞれ用いて、本発 *
 明で用いるアクリル樹脂を得た。 * 【表 3】

表 - 2

	フルオロ脂肪族基 成分	ポリ(オキシエチ レン)基成分	酸性水素原子 置換基成分	数平均 分子量
合 成 例 6	N-ブチルパー フルオロオクタ ンスルホナミド エチルアクリレ ート (注 1) 70 wt%	ポリ (オキシエチ レン) アクリ レート (注 2) 20 wt%	メタクリル酸 10 wt%	9,000
合 成 例 7	N-ブチルパー フルオロオクタ ンスルホナミド エチルアクリレ ート (注 1) 35 wt%	ポリ (オキシエチ レン) アクリ レート (注 2) 60 wt%	メタクリル酸 5 wt%	16,000
合 成 例 8	N-ブチルパー フルオロオクタ ンスルホナミド エチルアクリレ ート (注 1) 50 wt%	ポリ (オキシ プロピレン) アクリレート (注 3) 30 wt%	メタクリル酸 20 wt%	7,000

【0121】

【表 4】

表 - 2 (つづき)

	フルオロ脂肪族基成分	ポリオキシアルキレン基成分	酸性水素原子置換基成分	数平均分子量
合成例 9	N-ブチルパーフルオロオクタンスルホナミドエチルアクリレート (注1) 70 wt%	ポリ(オキシプロピレン)アクリレート (注3) 20 wt%	N-(p-アミノスルホンフェニル)メタクリルアミド 10 wt%	7,000

【0122】 (注1) $C_8F_{17}SO_2N(C_4H_9)CH_2CH_2OCOCH=CH_2$ * (注3) $CH_3O(C_3H_6O)_{20}COCH=CH_2$
【0123】

(注2) $CH_3O(C_2H_4O)_{20}COCH=CH_2$ * 【表5】

表 - 2 (つづき)

	フルオロ脂肪族基成分	アニオン性基成分	酸性水素原子置換基成分	数平均分子量
合成例 10	N-ブチルパーフルオロオクタンスルホナミドエチルアクリレート (注1) 70 wt%	2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム 20 wt%	メタクリル酸 10 wt%	11,000

【0124】 合成例 11

パーフルオロオクタンスルホン酸ジエタノールアミド 0.7mol、ポリエチレングリコール (分子量 1000) 0.3mol、2,4-トリレンジイソシアネート 1.0mol から分子量 7500 のポリウレタンを得た。

【0125】 合成例 12

N-ブチルパーフルオロオクタンスルホンアミドエチル

アクリレート 80 重量部と、 $CH_3O(C_2H_4O)_{20}COCH=CH_2$ 20 重量部とを共重合して分子量 9000 のアクリル系樹脂を得た。

【0126】 調製例

次いで、次の各感光性組成物をそれぞれ調製した。

【0127】

【表6】

表 - 3

感光性組成物の塗布液	単位：g
1,2-ナフトキノ-2-ジアジド-5-スルホニクロライドと ピロガロールアセトン樹脂とのエステル化合物（注4）	0.90
クレゾール・ホルムアルデヒド樹脂（注5）	2.00
ビクトリアビュアブルーBOH（注6）	0.05
上記合成例1～12の各界面活性剤（固形分）	0.015
メチルエチルケトン	15.0
メチルセロソルブアセテート	15.0

【0128】注4 米国特許第 3,635,709 号明細書中、実施例1に記載されているもの。：最初にピロガロール50gを350gのアセトンに溶解し、それに縮合触媒としてのオキシ塩化リン5gを加えた。その溶液を一晩室温で放置した後、その溶液は、攪拌されている水中に滴下して加えられた。得られたタール状樹脂は少量のアセトンに再度溶解された。固体を沈澱させるためにその溶液は、大量の水中に注がれた。沈澱した固体は、濾過により回収し、乾燥した。生成物（ピロガロール・アセトン樹脂）の融点は、200-215℃であった。

【0129】100gの1,2-ナフトキノ-2-ジアジド-5-スルホニクロライドと、62gの上記生成物（ピロガロール・アセトン樹脂）とを、500gのジオキサンに溶解し、炭酸ナトリウムの10%水溶液を、攪拌されている得られた溶液にゆっくりと加えた。尚、この操作は30℃に溶液を維持しながら、その溶液が完全に中和されるまで行った。その付加が終了した後、その系は30分間攪拌した。冷却の後、その溶液を2500ミリリットルの水に加えて、固体を沈澱させた。この沈澱は、濾過により回収し、乾燥した。得られた生成物の融点は、250℃であった。

【0130】注5 メタ体60%、オルト体40%混合クレゾールとホルムアルデヒドとから合成された樹脂。重量平均分子量4000。

注6 保土谷化学工業（株）製の塩基性油溶性染料。

【0131】実施例1～10及び比較例1～2

実施例1～5では、それぞれ合成例1～5のポリウレタン樹脂を用いた組成物を、実施例6～10では、それぞれ合成例6～10のアクリル樹脂を用いた組成物を使用

した。比較例1では合成例11のポリウレタン樹脂を用いた組成物を、比較例2では、合成例12のアクリル樹脂を用いた組成物を使用した。

【0132】厚さ0.30mmのアルミニウム板を水酸化ナトリウム水溶液にて脱脂し、これを2%塩酸浴中で、電解研磨処理して中心線平均粗さ（Ra）0.6μmの砂目板を得た。ついで、20%硫酸浴中、電流密度2A/dm²で陽極酸化処理して、2.7g/m²の酸化皮膜を形成し、水洗乾燥し、塗布工程に導いた。塗布工程においては、上記表-3で調製した感光性組成物の塗布液がそれぞれ使用された。

【0133】上記塗布液を支持体にロールコーターで低速塗布し、100℃、3分間乾燥して感光性平版印刷版を得た。この時の、乾燥塗膜量は2.0g/m²であった。

【0134】得られた各感光性平版印刷版に画像フィルムを通して露光後、大日本スクリーン（株）製自動現像機 PD-912、大日本インキ化学工業（株）が販売するポリクロームジャパン（株）製現像液PD-1(1:8)を用い、30℃で12秒現像処理を行い、同社製ガム PF-2 を塗布して印刷を行った。その結果を以下にまとめた。

【0135】疲労現像性-疲労現像液に対する現像性全面露光したポジ型感光性平版印刷版〔ポリクロームジャパン（株）製RP〕を現像液〔上記、PD-1(1:8)希釈液〕で繰り返し現像し、母液1リットル当たり、4.0m²処理し、疲労現像液とした。この現像液を使用して25℃における現像時間（sec）で比較した。

【0136】

【表7】

表 - 4

	用いた合成樹脂 (I)	疲労現像性 (sec)	塗膜の均一性	ピンホールの数
実施例 1	合成例 2	30	A	0
比較例 1	" 11	40~45	A	0
実施例 2	" 1	35	A	0
" 3	" 3	35	A	0
" 4	" 4	35	A	0
" 5	" 5	35	A	0
実施例 6	" 6	35	A	0
比較例 2	" 12	40	A	0
実施例 7	" 7	30	A	0
" 8	" 8	35	A	0
" 9	" 9	35	A	0
" 10	" 10	35	A	0

【0137】表-4において、A~Dの5段階で評価して、Aに近い程結果が良好で、Dに近い程結果が不良であることを示す。尚、感光性組成物の塗布速度を2倍にして得た実施例1~5の感光性印刷版についても塗膜の均一性及びピンホール数を検討したが、いずれも波状の濃淡ムラはなく、全てについて「A」及びゼロ(0)の評価が得られた。ところが、感光性組成物の塗布速度を2倍にして得た実施例6~10の感光性印刷版については、塗膜の均一性及びピンホール数を検討したが、い

【0138】実施例1及び比較例1からわかる通り、酸性水素原子を持つ置換基であるカルボキシル基を有するポリウレタン型フッ素系界面活性剤を用いた感光性組成物から得られた印刷版は、それを有していないポリウレタン型フッ素系界面活性剤を用いた感光性組成物から得た従来の印刷版に比べて、疲労現像液による現像時間が短くなっており、現像性がより良好であることがわかる。また、バット現像、促進試験ではヘドロが一部発生していた。

【0139】実施例6及び比較例2からわかる通り、酸性水素原子を持つ置換基であるカルボキシル基を有するアクリル型フッ素系界面活性剤を用いた感光性組成物から得られた印刷版は、それを有していないアクリル型フッ素系界面活性剤を用いた感光性組成物から得た従来の印刷版に比べて、疲労現像液による現像時間が短くなっており、現像性がより良好であることがわかる。また、バット現像、促進試験ではヘドロが一部発生していた。

【0140】また、疲労現像液による現像時間の短縮率は、酸性水素原子を持つ置換基であるカルボキシル基を有するアクリル型フッ素系界面活性剤を用いた感光性組成物から得られた印刷版よりも、酸性水素原子を持つ置換基であるカルボキシル基を有するポリウレタン型フッ素系界面活性剤を用いた感光性組成物から得られた印刷版のほうが大きい。

【0141】酸性水素原子を持つ置換基であるカルボキシル基を有するポリウレタン型フッ素系界面活性剤を用いた本発明の感光性組成物は、高速で塗布しても、低速で塗布した場合でも、濃淡ムラ等の膜厚の不均一が発生しないことがわかる。

【0142】本発明の感光性組成物から得られる印刷版は、従来の印刷版に比べて、感光層の膜厚の均一性が格段に向上しており、ピンホールの発生がなく、インキ着肉性も優れていることがわかる。

【0143】実施例1~10により得られた感光性平版印刷版をオリジナルフィルムと密着露光後、ポジ用現像液で現像したところ、感度、オリジナルパターンの再現性の均一な優れたものであることがわかった。これを用いて印刷したところ、耐刷力、画像強度の均一な優れたものであることもわかった。

【0144】調製例

次の各感光性組成物をそれぞれ調製した。

【0145】

【表8】

表 - 5

感光性組成物の塗布液	単位: g
2-ヒドロキシエチルメタクリレート共重合体 (特開昭50-118802号公報実施例1記載のもの)	1.75
p-ジアルキルフェニルアミンとホルムアルデヒドとの縮合物の 2-メキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイルペンチン酸塩	0.20
オイルブルー#603 [リエント化学工業(株)製]	0.05
上記合成例1~10の各界面活性剤(固形分)	0.015
メチルグリコール	28.0
メチルセロソルブアセテート	20.0

【0146】特開昭50-118802号公報実施例1記載の2-ヒドロキシエチルメタクリレート共重合体窒素気流下にジオキサン300gを100℃に加熱し、そこに、2-ヒドロキシエチルメタクリレート150g、アクリロニトリル60g、メチルメタクリレート79.5g、メタクリル酸10.5g及び過酸化ベンゾイル1.2gの混合液を2時間かけて滴下した。滴下終了後15分後にジオキサン300gと過酸化ベンゾイル0.3gを加えてそのまま4時間反応させた。反応終了後、メタノールで希釈して水中に投じて共重合体を沈殿させ、70℃で真空乾燥させた。この2-ヒドロキシエチルメタクリレートの酸価は20であった。

【0147】実施例11~20

実施例11~15では、それぞれ合成例1~5のポリウレタン樹脂を用いた組成物を、実施例16~20では、それぞれ合成例6~10のアクリル樹脂を用いた組成物を使用した。

【0148】実施例1において陽極酸化皮膜を設けた帯状アルミニウム支持体を70℃の珪酸ナトリウム2.5%水溶液中を30秒間通過させた後、水洗乾燥し、塗布工程に導いた。塗布工程においては上記した各感光性組成物の塗布液を使用した。

【0149】上記塗布液を前記帯状アルミニウムに連続的に40g/m²の割合に塗布した後、80℃の熱風が供給されている乾燥ゾーンを1分間、100℃の熱風が供給されている乾燥ゾーンを1分間で通過させることによって乾

固し感光層を形成した。

20 【0150】ネガ型感光性平版印刷版”[ポリクロームジャパン(株)製RN]を現像液[大日本インキ化学工業(株)が販売するポリクロームジャパン(株)製ND-1の1:3希釈液]で、繰り返し現像し、母液1リットル当たり15.0m²処理し、疲労現像液とした。この疲労現像液を使用して、25℃における現像時間を測定したところ、実施例11~20で得た印刷版のそれは、いずれも25~30secであった。

【0151】また、実施例11~20で得られた印刷版はピンホールの発生がなく、もやもやとしたムラが発生することもなく、均一な膜厚の感光層を得ることができた。しかも組成物の塗布速度を実施例11~20の2倍にして得た各々の印刷版の感光層はいずれもムラがなく、均一な膜厚であった。

【0152】乾燥後シート状に切断された感光性平版印刷版はネガ版の印刷版として、感度、再現性にすぐれ、これから得られた印刷版は耐刷性、画像強度などの均一な、すぐれたものであった。

【0153】

【発明の効果】本発明の感光性組成物は、界面活性剤として、フルオロ脂肪族基(a)と、ポリオキシアルキレン基(b)及び/又はアニオン性基(c)と、酸性水素原子をもつ置換基(d)を有する合成樹脂を用いるので、疲労現像液による現像時間がより短いという格別顕著な効果を奏する。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

// C 0 8 F 290/06

C 0 8 G 18/65

識別記号

M R S

N E X

庁内整理番号

F I

技術表示箇所